

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-359404

(43)Date of publication of application : 13.12.2002

(51)Int.Cl.

H01L 33/00  
C09K 11/63  
C09K 11/66  
C09K 11/67  
C09K 11/70  
C09K 11/78  
C09K 11/81

(21)Application number : 2001-165542

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 31.05.2001

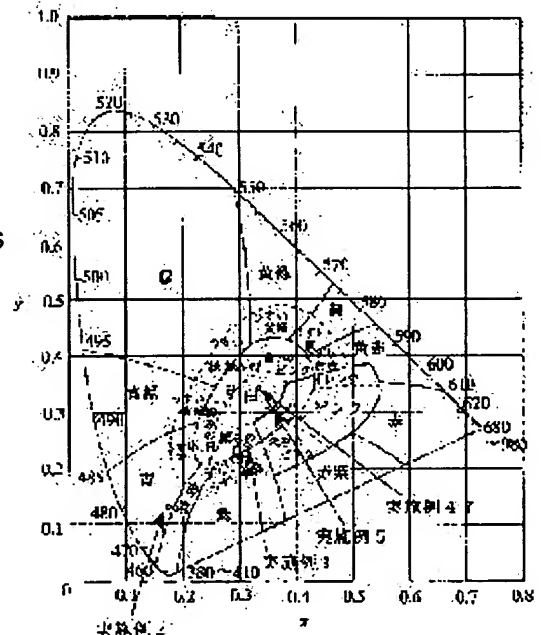
(72)Inventor : MURAZAKI YOSHINORI

(54) LIGHT-EMITTING DEVICE USING PHOSPHOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a light-emitting device of high emission intensity which has a phosphor.

SOLUTION: The light-emitting device comprises a light source and a phosphor, which converts at least a part of the emission spectrum from the light source. The emission spectrum from the light source has the emission peak at least at 300-430 nm, and the phosphor is a phosphate and/or a borate phosphor containing an element represented by M containing at least one kind to be selected from among Mg, Ca, Sr, Ba, and Zn, and an element represented by M', containing at least one kind selected from among Eu, Mn, Sn, Fe, and Cr.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-359404

(P2002-359404A)

(43) 公開日 平成14年12月13日 (2002. 12. 13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード (参考)
H 0 1 L 33/00		H 0 1 L 33/00	N 4 H 0 0 1
C 0 9 K 11/63		C 0 9 K 11/63	5 F 0 4 1
11/66		11/66	
11/67		11/67	
11/70	CPK	11/70	CPK

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-165542(P2001-165542)

(22) 出願日 平成13年5月31日 (2001. 5. 31)

(71) 出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72) 発明者 村崎 嘉典

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

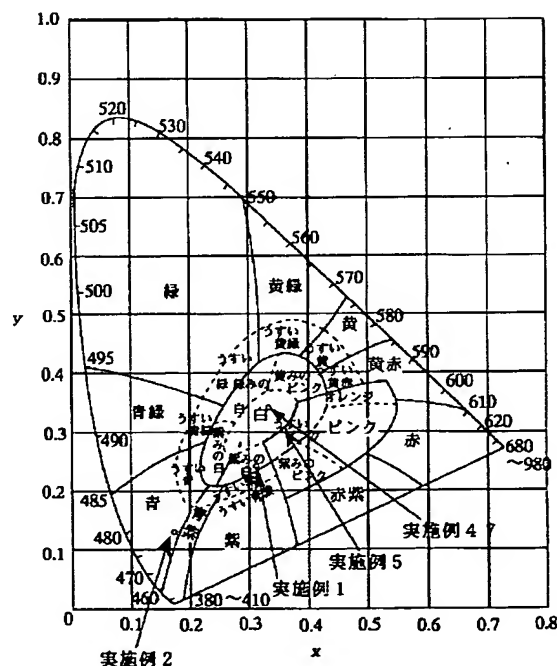
Fターム (参考) 4H001 CA04 XA05 XA08 XA12 XA15  
XA20 XA30 XA38 XA56 YA24  
YA25 YA26 YA50 YA63  
5F041 AA03 AA12 CA05 CA40 CA46  
CA74 DA03 DA07 DA41 DA71

(54) 【発明の名称】 蛍光体を用いた発光装置

(57) 【要約】

【課題】 本発明は蛍光体を有し、発光輝度の高い発光装置を提供することにある。

【解決手段】 光源と、該光源からの発光スペクトルの少なくとも一部を変換する蛍光体とを有する発光装置であって、前記光源からの発光スペクトルは、少なくとも300nm～430nmに発光ピークを有し、前記蛍光体は、少なくともMg、Ca、Sr、Ba、Znから選択される一種を含むMで代表される元素と、少なくともEu、Mn、Sn、Fe、Crから選択される一種を含むM'で代表される元素とを有するリン酸塩及び／又はホウ酸塩蛍光体であることを特徴とする発光装置。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 光源と、該光源からの発光スペクトルの少なくとも一部を変換する蛍光体とを有する発光装置であって、

前記光源からの発光スペクトルは、少なくとも300nm～430nmに発光ピークを有し、

前記蛍光体は、少なくともMg、Ca、Sr、Ba、Znから選択される一種を含むMで代表される元素と、少なくともEu、Mn、Sn、Fe、Crから選択される一種を含むM'で代表される元素とを有するリン酸塩及び/又はホウ酸塩蛍光体であることを特徴とする発光装置。

【請求項2】 前記蛍光体は、少なくともSrを含み、Eu及び/又はMnを含むリン酸塩蛍光体である請求項1記載の発光装置。

【請求項3】 前記蛍光体は、 $2(M_1 - x, M'_x)O \cdot aP_2O_5 \cdot bB_2O_3$ で表される請求項1又は請求項2記載の発光装置。ただし、MはMg、Ca、Sr、Ba、Znから選択される少なくとも一種であり、M'はEu、Mn、Sn、Fe、Crから選択される少なくとも一種である。また、 $0.001 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq a \leq 2$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $0.3 < a + b$ の範囲である。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は信号灯、照明、ディスプレイ、インジケータや各種光源などに使用可能な発光装置に係わり、特に半導体発光素子と蛍光体とを有し白色などが発光可能な発光装置を提供することにある。

## 【0002】

【従来技術】今日、光源として半導体発光素子を用いた発光ダイオード(LED)やレーザダイオード(LD)が開発されている。半導体発光素子は、低電圧駆動、小型、軽量、薄型、長寿命で信頼性が高く、低消費電力という長所を生かして、ディスプレイやバックライト、インジケータなど種々の光源として電球や冷陰極管の一部を代換えつつあるものである。

【0003】特に、紫外域から可視光の短波長側で効率よく発光可能な発光素子として窒化物半導体を用いたものが開発されている。例えば、InGa<sub>N</sub>混晶からなる窒化物半導体を活性層(発光層)とした量子井戸構造では、10カンデラ以上の高輝度を有する青色や緑色発光のLEDが開発製品化されつつある。

【0004】また、このような半導体発光素子からの光を利用して、その光に励起されて蛍光を発する蛍光体との組合せにより白色を含めた混色表示が可能となった。例として、特開平5-152609号、特開平9-153645号、特開平10-242513号などが挙げられる。

【0005】このような蛍光体としては、青色発光蛍光

体として、BaMg<sub>2</sub>Al<sub>16</sub>O<sub>27</sub>:Eu、(Sr、Ca、Ba)<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>:Eu、緑色発光蛍光体としてBaMg<sub>2</sub>Al<sub>16</sub>O<sub>27</sub>:Eu、Mn、Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>:Mn、赤色発光蛍光体としてY<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Euなどが挙げられる。また、これらの発光色の蛍光体を混合させることで様々な中間色が発光可能であり、照明等には特に白色系になるよう混合されて用いられている。

【0006】また、このような蛍光体を用いた発光装置は、発光スクリーンや装飾板などにも使用されている。装飾板として用いる場合は、例えば、コンクリートやガラス等に混入されて用いられており、屋外における太陽光や室内での蛍光灯下でのディスプレイ効果と、UVランプからの長波長紫外線照射下でのディスプレイ効果により装飾効果を発揮するものである。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のような蛍光体を用いた発光装置において、赤色発光蛍光体であるY<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Euは、発光効率が他色の蛍光体よりも低いため、混合して白色発光を得るためには混合割合を大きくする必要がある。また、この蛍光体は希土類元素を主成分としているために高価であり、混合割合を高くすることで混合蛍光体を高価なものにしてしまう。更に、このように異なる三色の発光色を有する蛍光体を混合して白色発光を得る方法では、目標の色調を得るための混合比の調整が難しく、製造工程においても作業性が悪いという問題がある。そのため、単一で白色系発光が可能な蛍光体が望まれる。また、装飾板や光源などに利用される場合、その効果を発揮するためには、更に発光輝度の高い蛍光体が要求される。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】従って本発明者は、上記問題を解決し、発光輝度が高く、赤色系が発光可能な蛍光体や、単一で白色系が発光可能な蛍光体を用いることで輝度の高い発光装置を提供することを目的とする。すなわち本発明は、光源と、該光源からの発光スペクトルの少なくとも一部を変換する蛍光体とを有する発光装置であって、光源からの発光スペクトルは、少なくとも300nm～430nmに発光ピーク波長を有し、蛍光体は、少なくともMg、Ca、Sr、Ba、Znから選択される一種を含むMで代表される元素と、少なくともEu、Mn、Sn、Fe、Crから選択される一種を含むM'で代表される元素とを有するリン酸塩及び/又はホウ酸塩蛍光体であることを特徴とする。これにより、発光輝度の高い発光素子とすることができる。

【0009】また、本発明の発光装置は、蛍光体は、少なくともSrを含み、Eu及び/又はMnを含むリン酸塩蛍光体である。これにより白色系発光が可能な発光装置とすることができる。

【0010】また、本発明の発光装置は、蛍光体は、2

$(M_1 - x, M' x) O \cdot a P_2 O_5 \cdot b B_2 O_3$  で表される。ただし、MはMg、Ca、Sr、Ba、Znから選択される少なくとも一種であり、M'はEu、Mn、Sn、Fe、Crから選択される少なくとも一種である。また、 $0.001 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq a \leq 2$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $0.3 < a+b$ の範囲である。これにより、広い範囲の発光色を有する発光装置とすることができる。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】本発明の蛍光体を用いた発光装置は、光源と、その光源からの発光スペクトルの少なくとも一部を変換する蛍光体とを有する発光装置である。特に発光スペクトルが少なくとも300nm～430nmに発光ピークを有する光源と、この発光スペクトルの少なくとも一部を変換する蛍光体とを有しているものである。

【0012】ここで、本発明においては、蛍光体が、少なくともMg、Ca、Sr、Ba、Znから選択される一種を含むMで代表される元素と、少なくともEu、Mn、Sn、Fe、Crから選択される一種を含むM'で代表される元素とを有するリン酸塩及び／又はホウ酸塩蛍光体であることを特徴とする。

【0013】上記の蛍光体は、M及びM'の割合を変化させることで、発光波長を変化させることができ、赤色系～白色系（例えば、JIS Z8110の慣用色における白色、或いは系統色名図の基本色となる白色）、更には青色系まで、様々な発光色を再現することができる。しかも、上記のように発光層からの発光スペクトルが紫外領域～可視光領域までの広い範囲の光で励起されることから、光源からの光との混色も可能であり、更に広い範囲の波長の発光色を得ることができる。さらにこれらの中において、少なくともSrを含み、Eu及び／又はMnを含むリン酸塩蛍光体は、単独で白色系の発光が可能であるので、複数の発光色の蛍光体を用いて混色光を得る場合に比べて高輝度で安定な発光装置とすることができる。

【0014】紫外線にて励起されて可視光を発光可能な蛍光体を用いる場合は、蛍光体からの発光色をそのまま発光色として視認させることができる。また、可視光にて励起されて可視光が発光可能な蛍光体を用いる場合は、励起源からの励起波長と蛍光体からの発光波長との混合色を視認させることができる。

【0015】また、本発明の蛍光体は、 $2(M_1 - x, M' x) O \cdot a P_2 O_5 \cdot b B_2 O_3$  で表されることができる。ただし、MはMg、Ca、Sr、Ba、Znから選択される少なくとも一種であり、M'はEu、Mn、Sn、Fe、Crから選択される少なくとも一種である。また、 $0.001 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq a \leq 2$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $0.3 < a+b$ の範囲である。xは付活剤であるEu、Mn、Sn、Fe、Crから選択される少な

くとも一種の元素の組成比を示すもので、 $0.001 \leq x \leq 0.5$ が好ましい。xが0.001未満では発光輝度が低下し、また、0.5を超えると濃度消滅によって十分な発光輝度が得られないので好ましくない。また、a及びbは、リン酸成分及びホウ酸成分の組成比を示すもので、 $0 \leq a \leq 2$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $0.3 < a+b$ が好ましい。aが2を超える範囲、またbが3を超える範囲では、発光輝度の高い蛍光体を得られないので好ましくない。また、a=0、b=0でも発光は可能であるが、a=b=0では発光しない。また、 $0.3 < a+b$ が好ましく、最も好ましくは、 $a+b=1$ である。これにより、発光効率の優れた蛍光体とすることができる。

【0016】図1は、本発明に用いられる実施例1、2、5、47で得られる蛍光体の365nm励起による発光色例を示すCIE色度図である。この図から本願発明の蛍光体は、その組成比を変えることで、青色系～白色系～赤色系に発光スペクトルを有するように種々変化させ色調を調整することが可能であることが分かる。

【0017】すなわち、MがSrであり、M'がEuである場合、430～490nm付近にピークを有するEu<sup>2+</sup>の発光により発光色は青緑色を示すが、M'をMnとし、その濃度を変化させることで青色系～白色系～赤色系の発光色を示す。

【0018】図4は、本発明の実施例1で得られる蛍光体の400nm励起による発光スペクトルを示し、図3は、本発明の実施例1で得られる蛍光体の励起スペクトルを示す。この図から、本発明の実施例1の蛍光体は比較的長波長域の紫外線（例えば300nm～330nm）から、比較的短波長の可視光（例えば400nm～430nm）で効率よく励起され、発光色は、JIS Z8110における基本色名白色の領域に含まれることが分かる。尚、この蛍光体は紫外線全域で効率よく励起されることから、短波長紫外線用蛍光体としても有効に利用することができる。

【0019】本発明の蛍光体は、粒径としては1μm～100μmの範囲が好ましく、より好ましくは5μm～50μmである。更に好ましくは10μm～30μmである。1μmよりも小さい粒径の蛍光体は、比較的凝集体を形成し易い。また、粒径範囲によって、光の吸収率及び光の変換効率が高く且つ励起波長の幅が広い。このように、光学的に優れた特徴を有する大粒径の蛍光体を用いることで、これを用いた発光装置を高輝度のものとすることができる。

【0020】ここで粒径とは、堆積基準粒度分布曲線により得られる値である。堆積基準粒度分布曲線は、レーザ回折・散乱法により粒度分布を測定して得られるもので、具体的には気温25℃、湿度70%の環境下において、濃度が0.05%であるヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液に蛍光体を分散させ、レーザ回折式粒度分布測定装置（SALD-2000A）により、粒径範囲0.

0.3  $\mu\text{m}$ ～700  $\mu\text{m}$ にて測定することができる。この体積基準粒度分布曲線において積算値が50%の時の粒径値を本発明における粒径(中心粒径)とする。本発明の蛍光体の粒径は10  $\mu\text{m}$ ～50  $\mu\text{m}$ の範囲でより高輝度を示す。また、この粒径は、中心粒径付近の粒径の蛍光体が頻度高く含まれていることが好ましく、頻度値は20%～50%が好ましい。このように粒径のバラツキが小さい蛍光体とすることにより、発光色ムラが少なく、色調の安定した発光装置とすることができる。

【0021】本発明の蛍光体は、次に示す方法で得ることができる。本発明の蛍光体の構成元素の酸化物若しくは熱分解により酸化物になりうる各種化合物を所定量秤量し、ボールミル等で充分に混合する。得られた混合物を坩堝に入れ、 $\text{N}_2/\text{H}_2$ の還元雰囲気中で800～1300℃の温度で3～7時間焼成する。冷却後、得られた焼成品を坩堝から取り出して粉碎し、篩を通して粗大粒子等を除去する。次に純水中にて水洗して未反応の原料を除去した後、脱水し、乾燥させることで得ることができる。

【0022】(光源)本発明の蛍光体は、励起波長が300～430 nmである。このような励起波長の光を発光可能な光源(励起源)としては、紫外線ランプ、半導体発光素子等が挙げられる。本発明では、特に半導体発光素子を用いることで、例えば発光ダイオードやレーザダイオードなどの光源と一体化された発光装置とすることができる。

【0023】(半導体発光素子)本発明において半導体発光素子は、蛍光体を効率よく励起可能な発光波長を発光できる発光層を有する半導体発光素子が好ましい。このような半導体発光素子の材料として、BN、SiC、ZnSeやGaN、InGaN、InAlGaN、AlGaN、BaInGaN、BiInAlGaNなど種々の半導体を挙げることができる。同様に、これらの元素に不純物元素としてSiやZnなどを含有させ発光中心とすることもできる。蛍光体を効率良く励起できる紫外領域から可視光の短波長を効率よく発光可能な発光層の材料として特に、窒化物半導体(例えば、AlやGaを含む窒化物半導体、InやGaを含む窒化物半導体として $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ 、 $0 \leq x$ 、 $0 \leq y$ 、 $x+y \leq 1$ )がより好適に挙げられる。In又はAlの混晶比を高くしていくと、発光波長を長波長にシフトさせることができるので、紫外領域(約365 nm)から可視領域(約450 nm)までの広い範囲の発光が可能である。

【0024】また、半導体の構造としては、MIS接合、PIN接合やpn接合などを有するホモ構造、ヘテロ構造あるいはダブルヘテロ構成のものが好適に挙げられる。半導体層の材料やその混晶比によって発光波長を種々選択することができる。また、半導体活性層を量子効果が生ずる薄膜に形成させた単一量子井戸構造や多重

量子井戸構造とすることでより出力を向上させることもできる。

【0025】窒化物半導体を使用した場合、半導体用基板にはサファイヤ、スピネル、SiC、Si、ZnO、GaAs、GaN等の材料が好適に用いられる。結晶性の良い窒化物半導体を量産性よく形成させるためにはサファイヤ基板を利用することが好ましい。このサファイヤ基板上にHVPE法やMOCVD法などを用いて窒化物半導体を形成させることができる。サファイヤ基板上にGaN、AlN、GaAlN等の低温で成長させ非単結晶となるバッファ層を形成しその上にpn接合を有する窒化物半導体を形成させる。

【0026】窒化物半導体を使用したpn接合を有する紫外領域を効率よく発光可能な発光素子例として、バッファ層上に、サファイヤ基板のオリフラ面と略垂直にSiO<sub>2</sub>をストライプ状に形成する。ストライプ上にHVPE法を用いてGaNをELOG(Epitaxial Lateral Over Growth GaN)成長させる。続いて、MOCVD法により、n型窒化ガリウムで形成した第1のコンタクト層、n型窒化アルミニウム・ガリウムで形成させた第1のクラッド層、窒化インジウム・アルミニウム・ガリウムの井戸層と窒化アルミニウム・ガリウムの障壁層を複数積層させた多重量子井戸構造とされる活性層、p型窒化アルミニウム・ガリウムで形成した第2のクラッド層、p型窒化ガリウムで形成した第2のコンタクト層を順に積層させたダブルヘテロ構成などの構成が挙げられる。活性層をリッジストライプ形状としガイド層で挟むと共に共振器端面を設け本発明に利用可能な半導体レーザー素子とすることもできる。

【0027】窒化物半導体は、不純物をドーブしない状態でn型導電性を示す。発光効率を向上させるなど所望のn型窒化物半導体を形成させる場合は、n型ドーパントとしてSi、Ge、Se、Te、C等を適宜導入することが好ましい。一方、p型窒化物半導体を形成させる場合は、p型ドーパントであるZn、Mg、Be、Ca、Sr、Ba等をドーブさせることが好ましい。窒化物半導体は、p型ドーパントをドーブしただけではp型化しにくいのでp型ドーパント導入後に、炉による加熱やプラズマ照射等により低抵抗化させることが好ましい。サファイヤ基板をとらない場合は、第1のコンタクト層の表面までp型側からエンチングさせ各コンタクト層を露出させる。各コンタクト層上にそれぞれ電極形成後、半導体ウエハーからチップ状にカットさせることで窒化物半導体からなる発光素子を形成させることができる。

【0028】(蛍光体を用いた発光装置)以下、本発明の蛍光体を用いた発光装置の具体的構成について、一例として図2に示すような表面実装型の発光装置を用いて説明する。発光素子としてLEDチップは、図7に示す

如き発光層として発光ピーク波長が約370nmのInGaN半導体を有する窒化物半導体素子を用いる。より具体的なLEDの素子構造としてサファイア基板上に、アンドープの窒化物半導体であるn型Ga<sub>0.9</sub>N層、Siドープのn型電極が形成されn型コンタクト層となるGa<sub>0.9</sub>N層、アンドープの窒化物半導体であるn型Ga<sub>0.9</sub>N層、窒化物半導体であるn型AlGa<sub>0.9</sub>N層、次に発光層を構成するInGa<sub>0.9</sub>N層の単一量子井戸構造としてある。発光層上にはMgがドープされたp型クラッド層としてAlGa<sub>0.9</sub>N層、Mgがドープされたp型コンタクト層であるGa<sub>0.9</sub>N層を順次積層させた構成としてある。(なお、サファイア基板上には低温でGa<sub>0.9</sub>N層を形成させバッファ層とさせてある。また、p型半導体は、成膜後400℃以上でアニールさせてある。)エッチングによりサファイア基板上の窒化物半導体に同一面側で、pn各コンタクト層表面を露出させる。各コンタクト層上に、スパッタリング法を用いて正負各台座電極をそれぞれ形成させる。

【0029】次に、中央部に凹部有し且つ前記凹部の両側にコパール製のリード電極2が気密絶縁的3に挿入固定されたベース部とからなるコパール製パッケージ5を用いる。前記パッケージ及びリード電極の表面にはNi/Ag層が設けられている。パッケージの凹部内に、Ag-Sn合金にて上述のLEDチップをダイボンドする。このように構成することにより、発光装置の構成部材を全て無機物とすることができ、LEDチップから放出される発光が紫外領域或いは可視光の短波長領域であったとしても飛躍的に信頼性の高い発光装置が得られる。

【0030】次に、ダイボンドされたLEDチップの各電極と、パッケージ凹部底面から露出された各リード電極とをそれぞれAgワイヤ4にて電気的導通を取る。パッケージの凹部内の水分を十分に排除した後、中央部にガラス窓部7を有するコパール製リッド6にて封止しシーム溶接を行う。ガラス窓部には、あらかじめニトロセルロース90wt%とγ-アルミナ10wt%からなるスラリーに蛍光体を含有させ、リッドの透光性窓部の背面に塗布し、220℃にて30分間加熱硬化させることにより色変換部材を構成してある。こうして形成された発光装置を発光させると白色が高輝度に発光可能な発光ダイオードとすることができる。以下、本発明の各構成について詳述する。

【0031】本発明の発光装置において、量産性よく形成させるためには樹脂を利用して形成させることが好ましく、その主発光波長は300nm以上430nm以下が好ましく、発光素子と蛍光体との励起、発光効率をそれぞれより向上させるためには、360nm以上410nm以下がさらに好ましい。

【0032】蛍光体の配置場所は半導体発光素子との位置関係において種々の場所に配置することができる。即

ち、発光素子をダイボンドするダイボンド材料中に含有させても良いし、発光素子を被覆するモールド材料中に含有させても良い。また、半導体発光素子と間隙をおいて配置しても良いし、直接載置してもよい。

【0033】蛍光体は有機材料である樹脂や無機材料であるガラスなど種々のバインダーにて付着させることができる。バインダーとして有機物を使用する場合、具体的材料として、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコンなどの耐候性に優れた透明樹脂が好適に用いられる。特にシリコンを用いると信頼性に優れ且つ蛍光体の分散性を向上させることができ好ましい。

【0034】また、バインダーとして窓部の熱膨張率と近似である無機物を使用すると、蛍光体を良好に窓部に密着させることができ好ましい。具体的方法として、沈降法やゾルーゲル法等を用いることができる。例えば、蛍光体、シラノール(Si(OEt)<sub>3</sub>OH)、及びエタノールを混合してスラリーを形成し、スラリーをノズルから吐出させた後、300℃にて3時間加熱してシラノールをSiO<sub>2</sub>とし、蛍光体を所望の場所に固着させることができる。

【0035】また、無機物である結着剤をバインダーとして用いることもできる。結着剤とは、いわゆる低融点ガラスであり、微細な粒子であり且つ紫外から可視領域のふく射線に対して吸収が少なくバインダー中にて極めて安定であることが好ましく、沈降法により得られた細かい粒子であるアルカリ土類のほう酸塩が適している。

【0036】また、大きい粒径を有する蛍光体を付着させる場合、融点が高くても粒子が超微粉体である結着剤、例えば、シリカ、アルミナ、あるいは沈降法で得られる細かい粒度のアルカリ土類金属のピロリン酸塩、正りん酸塩などを使用することが好ましい。これらの結着剤は、単独、若しくは互いに混合して用いることができる。

【0037】ここで、結着剤の塗布方法について述べる。結着剤は、結着効果を十分に高めるため、ビヒクル中に湿式粉碎してスラリー状にして結着剤スラリーとして用いることが好ましい。ビヒクルとは、有機溶媒あるいは脱イオン水に少量の粘結剤を溶解して得られる高粘度溶液である。例えば、有機溶媒である酢酸ブチルに対して粘結剤であるニトロセルロースを1wt%含有させることにより、有機系ビヒクルが得られる。

【0038】このようにして得られた結着剤スラリーに蛍光体を含有させて塗布液を作製する。塗布液中のスラリーの添加量は、塗布液中の蛍光体質量に対してスラリー中の結着剤の総量が1~3wt%程度とすることができる。光束維持率の低下を抑制するため、結着剤の添加量が少ない法が好ましい。このような塗布液を前記窓部の背面に塗布する。その後、温風あるいは熱風を吹き込み乾燥させる。最後に400℃~700℃の温度でベキングを行い、ビヒクルを飛散させることにより所望の

場所に蛍光体層が結着剤にて付着される。

【0039】(拡散剤)更に、本発明において、蛍光体に加えて拡散剤を含有させても良い。具体的な拡散剤としては、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化珪素等が好適に用いられる。これによって良好な指向特性を有する発光装置が得られる。拡散剤の粒径は1nm〜5μmが好ましい。この範囲の粒径の拡散剤は、蛍光体からの光を良好に乱反射させ、大きな粒径の蛍光体を用いることにより生じやすい色ムラを抑制することができるので好ましい。一方、1nm〜1μmの拡散剤は、半導体発光素子からの光波長に対する干渉効果が低い反面、光度を低下させることなく樹脂粘度を高めることができる。これにより、ポッティング等により蛍光体含有樹脂などを配置させる場合、シリンジ内において樹脂中の蛍光体をほぼ均一に分散させその状態を維持することが可能となり、比較的取り扱いが困難である粒径の大きい蛍光体を用いた場合でも歩留まり良く生産することが可能となる。このように本発明における拡散剤は粒径範囲により作用が異なり、使用方法に合わせて選択若しくは組み合わせる用いることができる。

【0040】(フィラー)更に、本発明において、蛍光体に加えてフィラーを含有させても良い。具体的な材料は拡散剤と同様であるが、拡散剤と中心粒径が異なり、5μm〜100μmのものが好ましい。このような粒径のフィラーを透光性樹脂中に含有させると、光散乱作用により発光装置の色度バラツキが改善される他、透光性樹脂の耐熱衝撃性を高めることができる。これにより高温下での使用においても、半導体発光素子と外部電極とを電気的に接続しているワイヤーの断線や前記半導体発光素子底面とパッケージの凹部底面と剥離等を防止することができる信頼性の高い発光装置が得られる。更には樹脂の流動性を長時間一定に調整することが可能となり所望とする場所内に封止部材を形成することができ歩留まり良く量産することが可能となる。また、フィラーは蛍光体と類似の粒径及び/又は形状を有することが好ましい。ここで本明細書では、類似の粒径とは、各粒子のそれぞれの中心粒径の差が20%未満の場合をいい、類似の形状とは、各粒径の真円との近似程度を表す円形度(円形度=粒子の投影面積に等しい真円の周囲長さ/粒子の投影の周囲長さ)の値の差が20%未満の場合をいう。このようなフィラーを用いることにより、蛍光体とフィラーが互いに作用し合い、樹脂中にて蛍光体を良好に分散させることができ色ムラが抑制される。

【0041】例えば、蛍光体及びフィラーは、共に中心粒径が15μm〜50μm、より好ましくは20μm〜50μmとすることができる。このように粒径を調整することにより、各粒子間に好ましい間隔を設けて配置させることができる。これにより光の取り出し経路が確保され、フィラー混入による光度低下を抑制しつつ指向特性を改善させることができる。以下、本発明の実施例

について詳述する。

【0042】

【実施例】(実施例1) 蛍光体として2(Sr, Eu, Mn)O・1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を用いる。この蛍光体は、原料としてSrCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>を用い2(Sr<sub>0.96</sub>, Eu<sub>0.01</sub>, Mn<sub>0.03</sub>)O・1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の組成比となるように調整、混合する(SrCO<sub>3</sub>:283.4g, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:3.52g, MnCO<sub>3</sub>:6.90g、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>:263.9g)。

【0043】原料を秤量しボールミル等の混合機によって乾式で十分に混合する。この混合原料をSiC、石英、アルミナなどの坩堝に詰め、N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>の還元雰囲気中にて960℃/hrで1200℃まで昇温し、恒温部1200℃で3時間焼成する。冷却後、得られた焼成品を水中で粉碎、分散し、篩を通して分離水洗し、乾燥して本発明の蛍光体を得る。

【0044】尚、本実施例において発光輝度は、基準蛍光体との相対発光輝度を示す。基準蛍光体としては、BaMg<sub>2</sub>Al<sub>16</sub>O<sub>27</sub>;Eu(青色)、BaMg<sub>2</sub>Al<sub>16</sub>O<sub>27</sub>;Eu, Mn(緑色)、Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S;Eu(赤色)を混合した混合蛍光体であり、本発明の実施例に応じた色調になるような割合で混合させてある。これを100%とし、各励起波長で同時測定して相対値を求める。

【0045】(半導体発光素子) 発光層として発光ピークが紫外域にある365nmのGaN半導体を有する窒化物半導体素子を用いたLEDチップを作成する。より具体的にはLEDチップは、洗浄させたサファイア基板上にTMG(トリメチルガリウム)ガス、TMI(トリメチルインジウム)ガス、窒素ガス及びドーパントガスをキャリアガスと共に流し、MOCVD法で窒化物半導体を成膜させることにより形成させることができる。ドーパントガスとしてSiH<sub>4</sub>とCp<sub>2</sub>Mgを切り替えることによってn型窒化物半導体やp型窒化物半導体となる層を形成させる。

【0046】LEDチップの素子構造としてはサファイア基板上に、アンドープの窒化物半導体であるn型GaN層、Siドーパのn型電極が形成されn型コンタクト層となるGaN層、アンドープの窒化物半導体であるn型GaN層、n型クラッド層となるSiが含有されたAlGaN層、次に発光層としてGaN層を積層させ、発光層上にはMgがドーパされたp型クラッド層としてAlGaN層、静電耐圧を高めるGaN層、Mgがドーパされたp型コンタクト層であるGaN層を順次積層させた構成としてある。(なお、サファイア基板上には低温でGaN層を形成させバッファ層とさせてある。また、p型半導体は、成膜後400℃以上でアニールさせてある。)

【0047】エッチングによりサファイア基板上の窒化



物半導体に同一面側で、pn各コンタクト層表面を露出させる。各コンタクト層上に、スパッタリング法を用いて正負各台座電極をそれぞれ形成させた。なお、p型窒化物半導体上の全面には金属薄膜を透光性電極として形成させた後に、透光性電極の一部に台座電極を形成させてある。出来上がった半導体ウェハをスクライブラインを引いた後、外力により分割させ半導体発光素子であるLEDチップを形成させる。このLEDチップからはピーク波長が365nmの発光が得られる。

【0048】一方、発光装置の筐体として中央部に凹部有し且つ凹部の両側にコパール製のリード電極が絶縁的に気密絶縁的に挿入固定されたベース部とからなるコパール製パッケージを用いる。前記パッケージ及びリード電極の表面にはNi/Ag層が設けられている。このようにして構成されたパッケージの凹部内に、Ag-Sn合金にてLEDチップをダイボンドする。次に、ダイボンドされたLEDチップの各電極と、パッケージ凹部底面から露出された各リード電極とをそれぞれAgワイヤにて電気的導通を取る。

【0049】上記で得られた蛍光体とSiO<sub>2</sub>のフィラー或いは拡散剤をニトロセルロース90wt%とγ-アルミナ10wt%からなるスラリーに含有させ、リッドの透光性窓部の背面に塗布し、220℃にて30分間加熱硬化させることにより色変換部材を構成する。パッケージの凹部内の水分を十分に排除した後、中央部にガラス窓部を有するコパール製リッドにて前記凹部を封止しシーム溶接を行い発光装置を形成させることができる。このような発光装置の色度座標は(x, y) = (0.305, 0.242)、発光輝度は125%であった。

【0050】また、上記半導体発光素子の発光層を、GaNに換えて、井戸層を構成するAlInGaN層と井戸層よりもAl含有量が多いバリア層となるAlInGaN層を1セットとし5セット積層させた多重量子井戸構造とし、400nmの発光波長を有する半導体発光素子とし、これと上記蛍光体とからなる発光装置としたときの発光では発光輝度は176%であった。

【0051】以下、実施例1の発光装置において、蛍光体を下記のように変更して本発明の発光装置を得る。

(実施例2) 原料としてSrCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>を用い2(Sr<sub>0.97</sub>, Eu<sub>0.01</sub>, Mn<sub>0.02</sub>)O・1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例1と同様に行い、本発明の蛍光体を得る。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y) = (0.182, 0.125)とすることができ、発光輝度101%となる。また、400nm励起では発光輝度は132%となる。

【0052】(実施例3) 原料としてSrCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>を用い2(Sr<sub>0.97</sub>, Eu<sub>0.01</sub>, Mn<sub>0.02</sub>)O・1.0

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例1と同様に行い、本発明の蛍光体を得る。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y) = (0.235, 0.186)とすることができ、発光輝度110%となる。また、400nm励起では発光輝度は154%となる。

【0053】(実施例4) 原料としてSrCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>を用い2(Sr<sub>0.95</sub>, Eu<sub>0.01</sub>, Mn<sub>0.04</sub>)O・1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例1と同様に行い、本発明の蛍光体を得る。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y) = (0.332, 0.266)とすることができ、発光輝度132%となる。また、400nm励起では発光輝度は181%となる。

【0054】(実施例5) 原料としてSrCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>を用い2(Sr<sub>0.94</sub>, Eu<sub>0.01</sub>, Mn<sub>0.05</sub>)O・1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例1と同様に行い、本発明の蛍光体を得る。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y) = (0.357, 0.301)とすることができ、発光輝度137%となる。また、400nm励起では発光輝度は190%となる。

【0055】(実施例6) 原料としてSrCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>を用い2(Sr<sub>0.95</sub>, Eu<sub>0.02</sub>, Mn<sub>0.03</sub>)O・1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例1と同様に行い、本発明の蛍光体を得る。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y) = (0.325, 0.271)とすることができ、発光輝度132%となる。また、400nm励起では発光輝度は185%となる。

【0056】(実施例7) 原料としてSrCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>を用い2(Sr<sub>0.94</sub>, Eu<sub>0.03</sub>, Mn<sub>0.03</sub>)O・1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例1と同様に行い、本発明の蛍光体を得る。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y) = (0.345, 0.311)とすることができ、発光輝度145%となる。また、400nm励起では発光輝度は201%となる。

【0057】[2(Ca, Eu, Mn)O・1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]

(実施例8) 原料としてCaCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>を用い2(Ca<sub>0.96</sub>, Eu<sub>0.01</sub>, Mn<sub>0.03</sub>)O・1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例1と同様に行う(CaCO<sub>3</sub>:192.2g, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:3.52g, MnCO<sub>3</sub>:6.90g, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H



PO<sub>4</sub>:263.9g)。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x,y)=(0.286,0.231)とすることができ、発光輝度106%となる。また、400nm励起では発光輝度は155%となる。

【0058】(実施例9)原料としてCaCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>を用い2(Ca<sub>0.98</sub>,Eu<sub>0.01</sub>,Mn<sub>0.01</sub>)O·1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例8と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x,y)=(0.151,0.105)とすることができ、発光輝度92%となる。また、400nm励起では発光輝度は112%となる。

【0059】(実施例10)原料としてCaCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>を用い2(Ca<sub>0.97</sub>,Eu<sub>0.01</sub>,Mn<sub>0.02</sub>)O·1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例8と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x,y)=(0.210,0.161)とすることができ、発光輝度98%となる。また、400nm励起では発光輝度は134%となる。

【0060】(実施例11)原料としてCaCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>を用い2(Ca<sub>0.95</sub>,Eu<sub>0.01</sub>,Mn<sub>0.04</sub>)O·1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例8と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x,y)=(0.307,0.260)とすることができ、発光輝度115%となる。また、400nm励起では発光輝度は152%となる。

【0061】(実施例12)原料としてCaCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>を用い2(Ca<sub>0.94</sub>,Eu<sub>0.01</sub>,Mn<sub>0.05</sub>)O·1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例8と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x,y)=(0.332,0.281)とすることができ、発光輝度120%となる。また、400nm励起では発光輝度は171%となる。

【0062】(実施例13)原料としてCaCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>を用い2(Ca<sub>0.95</sub>,Eu<sub>0.02</sub>,Mn<sub>0.03</sub>)O·1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例8と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x,y)=(0.305,0.256)とすることができ、発光輝度115%となる。また、400nm励起では発光輝度は165%となる。

【0063】(実施例14)原料としてCaCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>を用い2

(Ca<sub>0.94</sub>,Eu<sub>0.03</sub>,Mn<sub>0.03</sub>)O·1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例8と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x,y)=(0.321,0.292)とすることができ、発光輝度127%となる。また、400nm励起では発光輝度は181%となる。

【0064】[2(Ba,Eu,Mn)O·1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]

(実施例15)原料としてBaCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>を用い2(Ba<sub>0.94</sub>,Eu<sub>0.03</sub>,Mn<sub>0.03</sub>)O·1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例1と同様に行う(BaCO<sub>3</sub>:378.9g、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:10.6g、MnCO<sub>3</sub>:6.90g、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>:263.9g)。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x,y)=(0.182,0.105)とすることができ、発光輝度82%となる。また、400nm励起では発光輝度は101%となる。

【0065】[2(Sr,Ba,Ca,Eu,Mn)O·1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]

(実施例16)原料としてSrCO<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>を用い2(Sr<sub>0.70</sub>,Ba<sub>0.21</sub>,Ca<sub>0.05</sub>,Eu<sub>0.01</sub>,Mn<sub>0.03</sub>)O·1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例1と同様に行う(SrCO<sub>3</sub>:206.7g、BaCO<sub>3</sub>:82.9g、CaCO<sub>3</sub>:10.0g、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:3.52g、MnCO<sub>3</sub>:6.90g、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>:263.9g)。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x,y)=(0.302,0.241)とすることができ、発光輝度129%となる。また、400nm励起では発光輝度は181%となる。

【0066】(実施例17)原料としてSrCO<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>を用い2(Sr<sub>0.72</sub>,Ba<sub>0.21</sub>,Ca<sub>0.05</sub>,Eu<sub>0.01</sub>,Mn<sub>0.01</sub>)O·1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例16と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x,y)=(0.171,0.121)とすることができ、発光輝度107%となる。また、400nm励起では発光輝度は139%となる。

【0067】(実施例18)原料としてSrCO<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>を用い2(Sr<sub>0.71</sub>,Ba<sub>0.21</sub>,Ca<sub>0.05</sub>,Eu<sub>0.01</sub>,Mn<sub>0.02</sub>)O·1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の組成比となるように調

整、混合する以外は、実施例16と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y) = (0.230, 0.185)とすることができ、発光輝度は113%となる。また、400nm励起では発光輝度は161%となる。

【0068】(実施例19) 原料としてSrCO<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>を用い2(Sr<sub>0.69</sub>, Ba<sub>0.21</sub>, Ca<sub>0.05</sub>, Eu<sub>0.01</sub>, Mn<sub>0.04</sub>)O・1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例16と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y) = (0.325, 0.261)とすることができ、発光輝度は135%となる。また、400nm励起では発光輝度は191%となる。

【0069】(実施例20) 原料としてSrCO<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>を用い2(Sr<sub>0.68</sub>, Ba<sub>0.21</sub>, Ca<sub>0.05</sub>, Eu<sub>0.01</sub>, Mn<sub>0.05</sub>)O・1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例16と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y) = (0.352, 0.295)とすることができ、発光輝度は141%となる。また、400nm励起では発光輝度は199%となる。

【0070】(実施例21) 原料としてSrCO<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>を用い2(Sr<sub>0.69</sub>, Ba<sub>0.21</sub>, Ca<sub>0.05</sub>, Eu<sub>0.02</sub>, Mn<sub>0.03</sub>)O・1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例16と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y) = (0.321, 0.269)とすることができ、発光輝度は140%となる。また、400nm励起では発光輝度は195%となる。

【0071】[2(Sr, Ba, Ca, Eu, Mn, Sn)O・1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]

(実施例22) 原料としてSrCO<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、SnO<sub>2</sub>を用い2(Sr<sub>0.70</sub>, Ba<sub>0.20</sub>, Ca<sub>0.05</sub>, Eu<sub>0.01</sub>, Mn<sub>0.03</sub>, Sn<sub>0.01</sub>)O・1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例1と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y) = (0.332, 0.261)とすることができ、発光輝度は131%となる。また、400nm励起では発光輝度は192%となる。

【0072】[2(Sr, Ba, Ca, Eu, Mn, Fe)O・1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]

(実施例23) 原料としてSrCO<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>、C

aCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用い2(Sr<sub>0.70</sub>, Ba<sub>0.20</sub>, Ca<sub>0.05</sub>, Eu<sub>0.01</sub>, Mn<sub>0.03</sub>, Fe<sub>0.01</sub>)O・1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例1と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y) = (0.329, 0.270)とすることができ、発光輝度は119%となる。また、400nm励起では発光輝度は163%となる。

【0073】[2(Sr, Ba, Ca, Eu, Mn, Cr)O・1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]

(実施例24) 原料としてSrCO<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用い2(Sr<sub>0.70</sub>, Ba<sub>0.20</sub>, Ca<sub>0.05</sub>, Eu<sub>0.01</sub>, Mn<sub>0.03</sub>, Cr<sub>0.01</sub>)O・1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例1と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y) = (0.352, 0.250)とすることができ、発光輝度は127%となる。また、400nm励起では発光輝度は181%となる。

【0074】[2(Sr, Ba, Ca, Eu, Mn, Zn)O・1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]

(実施例25) 原料としてSrCO<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、ZnOを用い2(Sr<sub>0.65</sub>, Ba<sub>0.20</sub>, Ca<sub>0.05</sub>, Eu<sub>0.01</sub>, Mn<sub>0.03</sub>, Zn<sub>0.06</sub>)O・1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例1と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y) = (0.372, 0.242)とすることができ、発光輝度は135%となる。また、400nm励起では発光輝度は201%となる。

【0075】[2(Sr, Eu, Mn)O・0.84P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・0.16B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]

(実施例26) 原料としてSrCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>を用い2(Sr<sub>0.96</sub>, Eu<sub>0.01</sub>, Mn<sub>0.03</sub>)O・0.84P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・0.16B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例1と同様に行う(SrCO<sub>3</sub>:283.4g, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:3.52g, MnCO<sub>3</sub>:6.90g, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>:221.7g, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:19.78g)。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y) = (0.304, 0.322)とすることができ、発光輝度は137%となる。また、400nm励起では発光輝度は189%となる。

【0076】(実施例27) 原料としてSrCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>を用い2(Sr<sub>0.98</sub>, Eu<sub>0.01</sub>, Mn

0.01)O・0.84P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・0.16B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例26と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y)=(0.181, 0.275)とすることができ、発光輝度115%となる。また、400nm励起では発光輝度は145%となる。

【0077】(実施例28)原料としてSrCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>を用い2(Sr<sub>0.97</sub>, Eu<sub>0.01</sub>, Mn<sub>0.02</sub>)O・0.84P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・0.16B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例26と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y)=(0.231, 0.280)とすることができ、発光輝度123%となる。また、400nm励起では発光輝度は166%となる。

【0078】(実施例29)原料としてSrCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>を用い2(Sr<sub>0.95</sub>, Eu<sub>0.01</sub>, Mn<sub>0.04</sub>)O・0.84P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・0.16B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例26と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y)=(0.329, 0.342)とすることができ、発光輝度142%となる。また、400nm励起では発光輝度は198%となる。

【0079】(実施例30)原料としてSrCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>を用い2(Sr<sub>0.94</sub>, Eu<sub>0.01</sub>, Mn<sub>0.05</sub>)O・0.84P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・0.16B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例26と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y)=(0.350, 0.371)とすることができ、発光輝度150%となる。また、400nm励起では発光輝度は210%となる。

【0080】(実施例31)原料としてSrCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>を用い2(Sr<sub>0.95</sub>, Eu<sub>0.02</sub>, Mn<sub>0.03</sub>)O・0.84P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・0.16B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例26と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y)=(0.320, 0.351)とすることができ、発光輝度143%となる。また、400nm励起では発光輝度は203%となる。

【0081】(実施例32)原料としてSrCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>を用い2(Sr<sub>0.94</sub>, Eu<sub>0.03</sub>, Mn<sub>0.03</sub>)O・0.84P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・0.16B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例26と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y)=(0.361, 0.381)とすることができ、発光輝度162%となる。また、40

0nm励起では発光輝度は223%となる。

【0082】[2(Ca, Eu, Mn)O・0.84P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・0.16B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]

(実施例33)原料としてCaCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>を用い2(Ca<sub>0.96</sub>, Eu<sub>0.01</sub>, Mn<sub>0.03</sub>)O・0.84P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・0.16B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例1と同様に行う(CaCO<sub>3</sub>:192.2g, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:3.52g, MnCO<sub>3</sub>:6.90g, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>:221.7g, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:19.78g)。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y)=(0.291, 0.331)とすることができ、発光輝度125%となる。また、400nm励起では発光輝度は159%となる。

【0083】(実施例34)原料としてCaCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>を用い2(Ca<sub>0.98</sub>, Eu<sub>0.01</sub>, Mn<sub>0.01</sub>)O・0.84P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・0.16B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例33と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y)=(0.161, 0.285)とすることができ、発光輝度102%となる。また、400nm励起では発光輝度は129%となる。

【0084】(実施例35)原料としてCaCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>を用い2(Ca<sub>0.97</sub>, Eu<sub>0.01</sub>, Mn<sub>0.02</sub>)O・0.84P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・0.16B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例33と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y)=(0.213, 0.301)とすることができ、発光輝度108%となる。また、400nm励起では発光輝度は139%となる。

【0085】(実施例36)原料としてCaCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>を用い2(Ca<sub>0.95</sub>, Eu<sub>0.01</sub>, Mn<sub>0.04</sub>)O・0.84P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・0.16B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例33と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y)=(0.311, 0.351)とすることができ、発光輝度127%となる。また、400nm励起では発光輝度は172%となる。

【0086】(実施例37)原料としてCaCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>を用い2(Ca<sub>0.94</sub>, Eu<sub>0.01</sub>, Mn<sub>0.05</sub>)O・0.84P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・0.16B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例33と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y)=(0.330, 0.361)とすることができ、発光輝度135%となる。また、40

0nm励起では発光輝度は182%となる。

【0087】(実施例38)原料としてCaCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>を用い2(Ca<sub>0.95</sub>, Eu<sub>0.02</sub>, Mn<sub>0.03</sub>)O・0.84P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・0.16B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例33と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y) = (0.310, 0.341)とすることができ、発光輝度138%となる。また、400nm励起では発光輝度は175%となる。

【0088】(実施例39)原料としてCaCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>を用い2(Ca<sub>0.94</sub>, Eu<sub>0.03</sub>, Mn<sub>0.03</sub>)O・0.84P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・0.16B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例33と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y) = (0.319, 0.365)とすることができ、発光輝度155%となる。また、400nm励起では発光輝度は211%となる。

【0089】[2(Ba, Eu, Mn)O・0.84P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・0.16B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]

(実施例40)原料としてBaCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>を用い2(Ba<sub>0.94</sub>, Eu<sub>0.03</sub>, Mn<sub>0.03</sub>)O・0.84P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・0.16B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例1と同様に行う(BaCO<sub>3</sub>:378.9g, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:10.6g, MnCO<sub>3</sub>:6.90g, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>:221.7g, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:19.78g)。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y) = (0.192, 0.285)とすることができ、発光輝度99%となる。また、400nm励起では発光輝度は110%となる。

【0090】[2(Sr, Ba, Ca, Eu, Mn)O・0.84P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・0.16B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]

(実施例41)原料としてSrCO<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>を用い2(Ba<sub>0.70</sub>, Ba<sub>0.21</sub>, Ca<sub>0.05</sub>, Eu<sub>0.01</sub>, Mn<sub>0.03</sub>)O・0.84P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・0.16B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例1と同様に行う(SrCO<sub>3</sub>:206.7g, BaCO<sub>3</sub>:82.9g, CaCO<sub>3</sub>:10.0g, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:3.52g, MnCO<sub>3</sub>:6.90g, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>:221.7g, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:19.78g)。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y) = (0.296, 0.321)とすることができ、発光輝度138%となる。また、400nm励起では発光輝度は192%となる。

【0091】(実施例42)原料としてSrCO<sub>3</sub>、B

aCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>を用い2(Sr<sub>0.72</sub>, Ba<sub>0.21</sub>, Ca<sub>0.05</sub>, Eu<sub>0.01</sub>, Mn<sub>0.01</sub>)O・0.84P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・0.16B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例41と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y) = (0.185, 0.281)とすることができ、発光輝度121%となる。また、400nm励起では発光輝度は150%となる。

10 【0092】(実施例43)原料としてSrCO<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>を用い2(Sr<sub>0.71</sub>, Ba<sub>0.21</sub>, Ca<sub>0.05</sub>, Eu<sub>0.01</sub>, Mn<sub>0.02</sub>)O・0.84P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・0.16B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例41と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y) = (0.235, 0.282)とすることができ、発光輝度130%となる。また、400nm励起では発光輝度は171%となる。

20 【0093】(実施例44)原料としてSrCO<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>を用い2(Sr<sub>0.69</sub>, Ba<sub>0.21</sub>, Ca<sub>0.05</sub>, Eu<sub>0.01</sub>, Mn<sub>0.04</sub>)O・0.84P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・0.16B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例41と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y) = (0.328, 0.337)とすることができ、発光輝度151%となる。また、400nm励起では発光輝度は211%となる。

30 【0094】(実施例45)原料としてSrCO<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>を用い2(Sr<sub>0.68</sub>, Ba<sub>0.21</sub>, Ca<sub>0.05</sub>, Eu<sub>0.01</sub>, Mn<sub>0.05</sub>)O・0.84P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・0.16B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例41と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y) = (0.355, 0.368)とすることができ、発光輝度165%となる。また、400nm励起では発光輝度は230%となる。

40 【0095】(実施例46)原料としてSrCO<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>を用い2(Sr<sub>0.69</sub>, Ba<sub>0.21</sub>, Ca<sub>0.05</sub>, Eu<sub>0.02</sub>, Mn<sub>0.03</sub>)O・0.84P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・0.16B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例41と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y) = (0.327, 0.351)とすることができ、発光輝度156%となる。また、400nm励起では発光輝度は213%となる。

50 【0096】[2(Sr, Ba, Ca, Eu, Mn, S

n)  $O \cdot 0.84P_2O_5 \cdot 0.16B_2O_3$ ]  
 (実施例47) 原料として  $SrCO_3$ 、 $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $Eu_2O_3$ 、 $MnCO_3$ 、 $(NH_4)_2PO_4$ 、 $H_3BO_3$ 、 $SnO_2$  を用い2 ( $Sr_0.70$ ,  $Ba_0.20$ ,  $Ca_0.05$ ,  $Eu_0.01$ ,  $Mn_0.03$ ,  $Sn_0.01$ )  $O \cdot 0.84P_2O_5 \cdot 0.16B_2O_3$  の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例1と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標  $(x, y) = (0.321, 0.331)$  とすることができ、発光輝度125%となる。また、400nm励起では発光輝度は162%となる。

【0097】 $[2(Sr, Ba, Ca, Eu, Mn, Fe)O \cdot 0.84P_2O_5 \cdot 0.16B_2O_3]$   
 (実施例48) 原料として  $SrCO_3$ 、 $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $Eu_2O_3$ 、 $MnCO_3$ 、 $(NH_4)_2PO_4$ 、 $H_3BO_3$ 、 $Fe_2O_3$  を用い2 ( $Sr_0.70$ ,  $Ba_0.20$ ,  $Ca_0.05$ ,  $Eu_0.01$ ,  $Mn_0.03$ ,  $Fe_0.01$ )  $O \cdot 0.84P_2O_5 \cdot 0.16B_2O_3$  の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例1と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標  $(x, y) = (0.342, 0.311)$  とすることができ、発光輝度115%となる。また、400nm励起では発光輝度は142%となる。

【0098】 $[2(Sr, Ba, Ca, Eu, Mn, Cr)O \cdot 0.84P_2O_5 \cdot 0.16B_2O_3]$   
 (実施例49) 原料として  $SrCO_3$ 、 $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $Eu_2O_3$ 、 $MnCO_3$ 、 $(NH_4)_2PO_4$ 、 $H_3BO_3$ 、 $Cr_2O_3$  を用い2 ( $Sr_0.70$ ,  $Ba_0.20$ ,  $Ca_0.05$ ,  $Eu_0.01$ ,  $Mn_0.03$ ,  $Cr_0.01$ )  $O \cdot 0.84P_2O_5 \cdot 0.16B_2O_3$  の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例1と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標  $(x, y) = (0.361, 0.281)$  とすることができ、発光輝度122%となる。また、400nm励起では発光輝度は162%となる。

【0099】 $[2(Sr, Ba, Ca, Eu, Mn, Zn)O \cdot 0.84P_2O_5 \cdot 0.16B_2O_3]$   
 (実施例50) 原料として  $SrCO_3$ 、 $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $Eu_2O_3$ 、 $MnCO_3$ 、 $(NH_4)_2PO_4$ 、 $H_3BO_3$ 、 $ZnO$  を用い2 ( $Sr_0.65$ ,  $Ba_0.20$ ,  $Ca_0.05$ ,  $Eu_0.01$ ,  $Mn_0.03$ ,  $Zn_0.06$ )  $O \cdot 0.84P_2O_5 \cdot 0.16B_2O_3$  の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例1と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標  $(x, y) = (0.352, 0.292)$  とすることができ、発光輝度115%となる。また、400nm励起では発光輝度は138%

となる。

【0100】 $[2(Sr, Mn)O \cdot 1.0P_2O_5]$   
 (実施例51) 原料として  $SrCO_3$ 、 $MnCO_3$ 、 $(NH_4)_2PO_4$  を用い2 ( $Sr_0.97$ ,  $Mn_0.03$ )  $O \cdot 1.0P_2O_5$  の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例1と同様に行う ( $SrCO_3$ : 286.4g,  $MnCO_3$ : 6.90g,  $(NH_4)_2HPO_4$ : 263.9g)。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標  $(x, y) = (0.460, 0.450)$  とすることができ、発光輝度138%となる。また、400nm励起では発光輝度は198%となる。

【0101】(実施例52) 原料として  $SrCO_3$ 、 $MnCO_3$ 、 $(NH_4)_2PO_4$  を用い2 ( $Sr_0.99$ ,  $Mn_0.01$ )  $O \cdot 1.0P_2O_5$  の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例51と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標  $(x, y) = (0.440, 0.442)$  とすることができ、発光輝度106%となる。また、400nm励起では発光輝度は152%となる。

【0102】(実施例53) 原料として  $SrCO_3$ 、 $MnCO_3$ 、 $(NH_4)_2PO_4$  を用い2 ( $Sr_0.98$ ,  $Mn_0.02$ )  $O \cdot 1.0P_2O_5$  の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例51と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標  $(x, y) = (0.452, 0.446)$  とすることができ、発光輝度127%となる。また、400nm励起では発光輝度は180%となる。

【0103】(実施例54) 原料として  $SrCO_3$ 、 $MnCO_3$ 、 $(NH_4)_2PO_4$  を用い2 ( $Sr_0.96$ ,  $Mn_0.04$ )  $O \cdot 1.0P_2O_5$  の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例51と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標  $(x, y) = (0.462, 0.453)$  とすることができ、発光輝度143%となる。また、400nm励起では発光輝度は206%となる。

【0104】(実施例55) 原料として  $SrCO_3$ 、 $MnCO_3$ 、 $(NH_4)_2PO_4$  を用い2 ( $Sr_0.95$ ,  $Mn_0.05$ )  $O \cdot 1.0P_2O_5$  の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例51と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標  $(x, y) = (0.466, 0.455)$  とすることができ、発光輝度145%となる。また、400nm励起では発光輝度は215%となる。

【0105】(実施例56) 原料として  $SrCO_3$ 、 $MnCO_3$ 、 $(NH_4)_2PO_4$  を用い2 ( $Sr_0.93$ ,  $Mn_0.07$ )  $O \cdot 1.0P_2O_5$  の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例51と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標  $(x, y) = (0.470, 0.458)$  とする

ことができ、発光輝度142%となる。また、400nm励起では発光輝度は208%となる。

【0106】(実施例57)原料として $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ を用い2( $\text{Sr}_{0.90}$ 、 $\text{Mn}_{0.10}$ ) $\cdot 0.1.0\text{P}_2\text{O}_5$ の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例51と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標( $x, y$ )=(0.471, 0.459)とすることができ、発光輝度117%となる。また、400nm励起では発光輝度は172%となる。

【0107】[2( $\text{Sr}, \text{Mn}$ ) $\cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3$ ]  
(実施例58)原料として $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ を用い2( $\text{Sr}_{0.97}$ 、 $\text{Mn}_{0.03}$ ) $\cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3$ の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例1と同様に行う( $\text{SrCO}_3$ :286.4g、 $\text{MnCO}_3$ :6.90g、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ :221.7g、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ :19.78g)。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標( $x, y$ )=(0.459, 0.448)とすることができ、発光輝度135%となる。また、400nm励起では発光輝度は192%となる。

【0108】(実施例59)原料として $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ を用い2( $\text{Sr}_{0.99}$ 、 $\text{Mn}_{0.01}$ ) $\cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3$ の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例58と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標( $x, y$ )=(0.439, 0.440)とすることができ、発光輝度は103%となる。また、400nm励起では発光輝度は148%となる。

【0109】(実施例60)原料として $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ を用い2( $\text{Sr}_{0.98}$ 、 $\text{Mn}_{0.02}$ ) $\cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3$ の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例58と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標( $x, y$ )=(0.450, 0.444)とすることができ、発光輝度は124%となる。また、400nm励起では発光輝度は172%となる。

【0110】(実施例61)原料として $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ を用い2( $\text{Sr}_{0.96}$ 、 $\text{Mn}_{0.04}$ ) $\cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3$ の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例58と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標( $x, y$ )=(0.461, 0.451)とすることができ、発光輝度は139%となる。また、400nm励起では発光輝度は198%となる。

【0111】(実施例62)原料として $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ を用い2( $\text{Sr}_{0.95}$ 、 $\text{Mn}_{0.05}$ ) $\cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3$ の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例58と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標( $x, y$ )=(0.462, 0.451)とすることができ、発光輝度は142%となる。また、400nm励起では発光輝度は203%となる。

10 【0112】(実施例63)原料として $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ を用い2( $\text{Sr}_{0.93}$ 、 $\text{Mn}_{0.07}$ ) $\cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3$ の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例58と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標( $x, y$ )=(0.468, 0.456)とすることができ、発光輝度は138%となる。また、400nm励起では発光輝度は189%となる。

20 【0113】(実施例64)原料として $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ を用い2( $\text{Sr}_{0.90}$ 、 $\text{Mn}_{0.10}$ ) $\cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3$ の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例58と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標( $x, y$ )=(0.470, 0.458)とすることができ、発光輝度は118%となる。また、400nm励起では発光輝度は148%となる。

30 【0114】[2( $\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mn}$ ) $\cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5$ ]  
(実施例65)原料として $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ を用い2( $\text{Sr}_{0.71}$ 、 $\text{Ba}_{0.21}$ 、 $\text{Ca}_{0.05}$ 、 $\text{Mn}_{0.03}$ ) $\cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5$ の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例1と同様に行う( $\text{SrCO}_3$ :209.6g、 $\text{BaCO}_3$ :82.9g、 $\text{CaCO}_3$ :10.0g、 $\text{MnCO}_3$ :6.90g、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ :263.9g)。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標( $x, y$ )=(0.440, 0.430)とすることができ、発光輝度136%となる。また、400nm励起では発光輝度は194%となる。

40 【0115】(実施例66)原料として $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ を用い2( $\text{Sr}_{0.73}$ 、 $\text{Ba}_{0.21}$ 、 $\text{Ca}_{0.05}$ 、 $\text{Mn}_{0.01}$ ) $\cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5$ の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例65と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標( $x, y$ )=(0.420, 0.422)とすることができ、発光輝度106%となる。また、400nm  
50 励起では発光輝度は151%となる。

【0116】(実施例67)原料として $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ を用い2( $\text{Sr}_{0.72}$ ,  $\text{Ba}_{0.21}$ ,  $\text{Ca}_{0.05}$ ,  $\text{Mn}_{0.02}$ ) $\text{O} \cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5$ の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例65と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y) = (0.432, 0.428)とすることができ、発光輝度124%となる。また、400nm励起では発光輝度は168%となる。

【0117】(実施例68)原料として $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ を用い2( $\text{Sr}_{0.70}$ ,  $\text{Ba}_{0.21}$ ,  $\text{Ca}_{0.05}$ ,  $\text{Mn}_{0.04}$ ) $\text{O} \cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5$ の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例65と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y) = (0.442, 0.432)とすることができ、発光輝度135%となる。また、400nm励起では発光輝度は189%となる。

【0118】(実施例69)原料として $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ を用い2( $\text{Sr}_{0.69}$ ,  $\text{Ba}_{0.21}$ ,  $\text{Ca}_{0.05}$ ,  $\text{Mn}_{0.05}$ ) $\text{O} \cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5$ の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例65と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y) = (0.445, 0.434)とすることができ、発光輝度140%となる。また、400nm励起では発光輝度は205%となる。

【0119】(実施例70)原料として $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ を用い2( $\text{Sr}_{0.64}$ ,  $\text{Ba}_{0.21}$ ,  $\text{Ca}_{0.05}$ ,  $\text{Mn}_{0.10}$ ) $\text{O} \cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5$ の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例65と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y) = (0.458, 0.448)とすることができ、発光輝度121%となる。また、400nm励起では発光輝度は158%となる。

【0120】[2( $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mn}$ ) $\text{O} \cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3$ ]

(実施例71)原料として $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ を用い2( $\text{Sr}_{0.71}$ ,  $\text{Ba}_{0.20}$ ,  $\text{Ca}_{0.05}$ ,  $\text{Mn}_{0.03}$ ) $\text{O} \cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3$ の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例1と同様に行う( $\text{SrCO}_3$ : 209.6g,  $\text{BaCO}_3$ : 82.9g,  $\text{CaCO}_3$ : 10.0g,  $\text{MnCO}_3$ : 6.90g,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ : 221.7g,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ : 19.78g)。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y) = (0.438, 0.440)とすることができ、発光輝度130%となる。また、400nm励起では発光輝度

は186%となる。

【0121】(実施例72)原料として $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ を用い2( $\text{Sr}_{0.73}$ ,  $\text{Ba}_{0.20}$ ,  $\text{Ca}_{0.05}$ ,  $\text{Mn}_{0.01}$ ) $\text{O} \cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3$ の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例71と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y) = (0.448, 0.443)とすることができ、発光輝度100%となる。また、400nm励起では発光輝度は140%となる。

【0122】(実施例73)原料として $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ を用い2( $\text{Sr}_{0.72}$ ,  $\text{Ba}_{0.20}$ ,  $\text{Ca}_{0.05}$ ,  $\text{Mn}_{0.02}$ ) $\text{O} \cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3$ の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例71と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y) = (0.460, 0.450)とすることができ、発光輝度122%となる。また、400nm励起では発光輝度は161%となる。

【0123】(実施例74)原料として $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ を用い2( $\text{Sr}_{0.70}$ ,  $\text{Ba}_{0.20}$ ,  $\text{Ca}_{0.05}$ ,  $\text{Mn}_{0.04}$ ) $\text{O} \cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3$ の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例71と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y) = (0.463, 0.450)とすることができ、発光輝度130%となる。また、400nm励起では発光輝度は181%となる。

【0124】(実施例75)原料として $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ を用い2( $\text{Sr}_{0.69}$ ,  $\text{Ba}_{0.20}$ ,  $\text{Ca}_{0.05}$ ,  $\text{Mn}_{0.05}$ ) $\text{O} \cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3$ の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例71と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y) = (0.467, 0.456)とすることができ、発光輝度139%となる。また、400nm励起では発光輝度は192%となる。

【0125】(実施例76)原料として $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ を用い2( $\text{Sr}_{0.64}$ ,  $\text{Ba}_{0.20}$ ,  $\text{Ca}_{0.05}$ ,  $\text{Mn}_{0.10}$ ) $\text{O} \cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3$ の組成比となるように調整、混合する以外は、実施例71と同様に行う。このような蛍光体は、365nm励起では色度座標(x, y) = (0.468, 0.457)とすることができ、発光輝度119%となる。また、400nm励起では発光輝度



度は152%となる。

【発明の効果】本発明の構成とすることにより、比較的長波長の紫外線から比較的短波長の可視光までの励起波長によって高輝度に発光可能な蛍光体を用いた発光装置を実現することができる。そのため、半導体発光素子の利点を活かしつつ、照明までも含めた光源としてよりすぐれた輝度や量産性を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例1, 2, 5, 47で得られる蛍光体のCIE色度図。

【図2】 本発明の発光装置である表面実装型発光装置の模式的平面図(a)及び模式的断面図(b)。

【図3】 本発明の実施例1で得られる蛍光体の励起ス

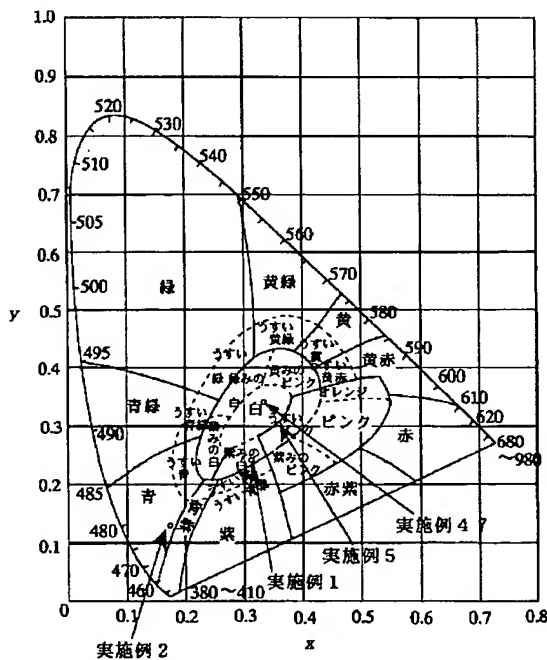
ペクトル。

【図4】 本発明の実施例1で得られる蛍光体の400nm励起による発光スペクトル。

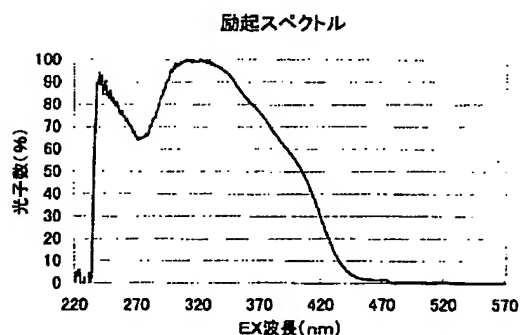
【符号の説明】

- 1…半導体発光素子
- 2…リード電極
- 3…絶縁封止材
- 4…導電性ワイヤー
- 5…パッケージ
- 6…リッド
- 7…透光性の窓部
- 8…蛍光体

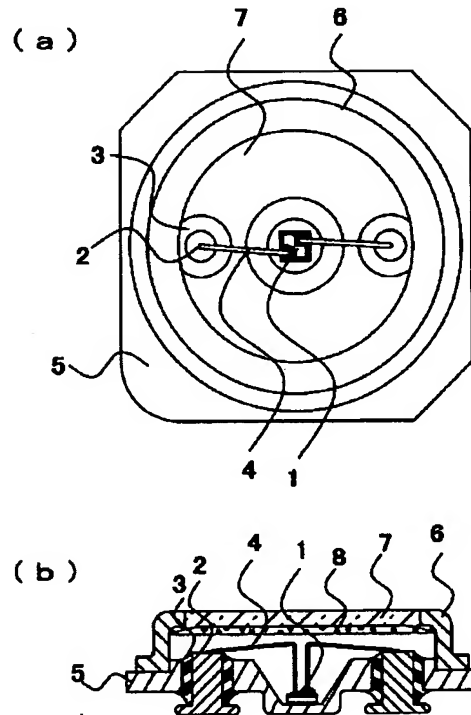
【図1】



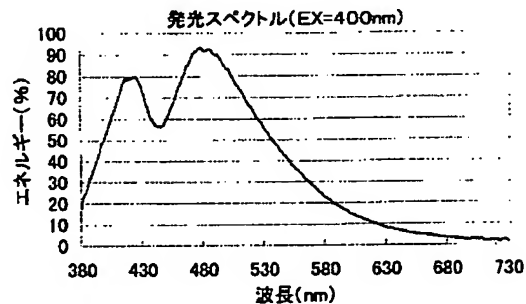
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターミナル (参考)
C 0 9 K 11/70	C P U	C 0 9 K 11/70	C P U
	C P W		C P W
	C Q C		C Q C
11/78		11/78	
11/81		11/81	